

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月28日(28.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/117226 A1

(51) 国際特許分類:

B21J 3/00 (2006.01) *C10M 103/06* (2006.01)
B21J 13/02 (2006.01) *C10N 10/02* (2006.01)
C10M 125/10 (2006.01) *C10N 30/10* (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 30/12* (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01) *C10N 40/24* (2006.01)
C10M 103/00 (2006.01)

(71) 出願人: 日立金属株式会社 (HITACHI METALS,LTD.) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鈴木 翔悟 (SUZUKI, Shogo); 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 上野 友典 (UENO, Tomonori); 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/045961

(22) 国際出願日: 2017年12月21日(21.12.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

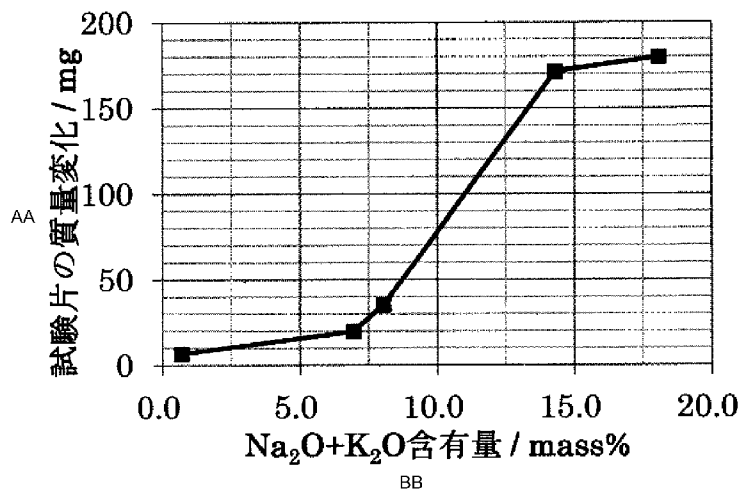
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-247524 2016年12月21日(21.12.2016) JP

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HOT-FORGED MATERIAL

(54) 発明の名称: 熱間鍛造材の製造方法



AA Change in mass of test piece/mg
BB Na₂O+K₂O content/mass%

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing a hot-forged material in an atmosphere using, for the die, an Ni-base superalloy which is advantageous in terms of the service life of the die, and also using, as a lubricant, a glass lubricant which undergoes substantially no chemical reactions that would promote oxidative corrosion. [Solution] A method for producing a hot-forged material in which a hot forging raw material having a surface partially or entirely covered with a glass lubricant is placed in a lower die, and the hot forging raw material is pressed with the lower die and an upper die and thereby made into a hot-forged material, wherein the lower die and/or the upper die is/are made of an Ni-base superalloy, and the surfaces of the mold that come into

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

contact with the hot forging raw material are coated with a glass lubricant composed primarily of SiO_2 , the total content of alkali metal oxides being 0 to 10.0% by mass.

(57) 要約：【課題】金型の耐用寿命の点で有利な、N i 基超耐熱合金を金型に用い、且つ、潤滑剤に酸化腐食を助長する化学反応がほとんど生じないガラス系潤滑剤を用いた大気中での熱間鍛造材の製造方法を提供することである。【解決手段】ガラス系潤滑剤が表面の一部または全部に被覆された熱間鍛造用素材を下型上に載置し、前記熱間鍛造用素材を前記下型と上型とにより押圧することにより、熱間鍛造材とする熱間鍛造材の製造方法において、前記下型と上型の何れかまたは両方がN i 基超耐熱合金製であり、前記熱間鍛造用素材と接触する前記金型の表面にはアルカリ金属酸化物の含有量の合計量が、質量％で、0～10.0％である SiO_2 を主成分とするガラス系潤滑剤で被覆されている熱間鍛造材の製造方法。

明 細 書

発明の名称：熱間鍛造材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス系潤滑剤を用いた熱間鍛造材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 耐熱合金からなる製品の鍛造において、鍛造素材は加工性の向上のため所定の温度に加熱される。耐熱合金は高温でも高い強度を有するため、その鍛造に用いる熱間鍛造用金型には高い機械的強度が必要とされる。また、熱間鍛造用金型の温度が鍛造素材に比べて低い場合、抜熱により鍛造素材の加工性が低下するため、例えばAlloy 718やTi合金等の難加工性材からなる製品の鍛造は、鍛造素材と同じかもしくはそれに近い高温の熱間鍛造用金型を用いて行われる。従って、前記熱間鍛造用金型は、高温で高い機械的強度を有したものでなければならない。この要求を満たす熱間鍛造用金型として、大気中での金型温度1000℃以上の熱間鍛造に使用できるNi基超耐熱合金が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

また、熱間鍛造では鍛造素材と金型が高温且つ高い応力負荷状態で接触するため、成形荷重の低減及び金型と鍛造素材の拡散結合による焼き付き防止のため潤滑剤ないしは離型剤が用いられる。大気中での金型温度1000℃以上の熱間鍛造では、グラファイト系の潤滑剤ないしは窒化硼素系の離型剤を用いた熱間鍛造方法が提案されている（特許文献4）。

なお、本発明で言う熱間鍛造とは、熱間鍛造用金型の温度を鍛造素材の温度まで近づけるホットダイ鍛造と鍛造素材と同じ温度にする恒温鍛造を含むものである。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭62-50429号公報

特許文献2：特公昭63-21737号公報

特許文献3：米国特許第4 7 4 0 3 5 4 号明細書

特許文献4：特開平6－2 5 4 6 4 8号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献4によれば、1 1 0 0℃程度の高温のN i 基超耐熱合金を金型に用い、且つ、ガラス系潤滑剤を用いた大気中での熱間鍛造は、ガラスと金型の間に酸化腐食を助長する化学反応を生じるため耐用寿命の点で不利である。そのため、特許文献4は、前記熱間鍛造に適用可能な潤滑剤ないしは離型剤の候補として化学反応のほとんど生じないグラファイト系潤滑剤と窒化硼素系離型剤を挙げている。この発明は金型の耐用寿命の点で有利であるが、成形荷重低減の点からはガラス系潤滑剤を潤滑剤兼離型剤として用いた熱間鍛造方法が望ましい。例えば、大型の熱間鍛造材を得るにはガラス系潤滑剤を用いる方が鍛造荷重低減や形状不良の防止の観点からは有利である。しかしながら、ガラス系潤滑剤を用いることが可能で、且つ、酸化腐食を防止または低減可能な提案は見当たらないのが現実である。

本発明の目的は、金型の耐用寿命の点で有利なN i 基超耐熱合金を金型に用いるとともに、鍛造荷重低減のためにガラス系潤滑剤を用い、且つ、大気中での熱間鍛造においても潤滑剤に酸化腐食を助長する化学反応がほとんど生じない熱間鍛造材の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、熱間鍛造素材表面に被覆されたガラス系潤滑剤によるN i 基超耐熱合金製の金型に対する酸化腐食を助長する化学反応を検討し、熔融ガラスの表面から硼酸アルカリ塩などのアルカリ金属成分を含んだ揮発性物質が揮発し素材と反応することにより前記化学反応が生じることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、ガラス系潤滑剤が表面の一部または全部に被覆された熱間鍛造用素材を下型上に載置し、前記熱間鍛造用素材を前記下型と上型とにより押圧することにより、熱間鍛造材とする熱間鍛造材の製造方法におい

て、前記下型と上型の何れかまたは両方がN i 基超耐熱合金製であり、前記熱間鍛造用素材と接触する前記N i 基超耐熱合金製の金型の表面はS i O₂を主成分とするガラス系潤滑剤で被覆されており、前記ガラス系潤滑剤はアルカリ金属酸化物の含有量の合計量が、質量%で、0～10.0%である熱間鍛造材の製造方法である。

前記N i 基超耐熱合金の好ましい組成は、質量%で、W : 7.0～12.0%、Mo : 4.0～11.0%、Al : 5.0～7.5%、選択元素として、Cr : 7.5%以下、Ta : 7.0%以下、Hf、Zr、La、YおよびMgの群から選ばれる1種または2種以上を0.5%以下、残部がN i 及び不可避免的不純物の組成を有する熱間鍛造材の製造方法である。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、金型の耐用寿命の点で有利な、N i 基超耐熱合金を金型に用い、且つ、潤滑剤に酸化腐食を助長する化学反応がほとんど生じないガラス系潤滑剤を用いた、大気中での熱間鍛造を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]ガラス系潤滑剤による高温腐食の様子を示した外観写真である。

[図2]ガラス系潤滑剤のガラス中に含まれるアルカリ金属酸化物の含有量の合計値と高温腐食による腐食物の生成にともなう質量増加の関係を示した図である。

[図3]ガラス系潤滑剤による金型材の腐食深さの評価方法を示した図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下に、本発明を詳しく説明する。なお、熱間鍛造用素材に被覆するガラス系潤滑剤を「ガラス系潤滑剤A」とし、下型や上型の金型側に被覆するガラス系潤滑剤を「ガラス系潤滑剤B」として記す。

先ず、熱間鍛造用素材（荒地）を準備する。本発明では熱間鍛造用素材表面の一部または全部にガラス系潤滑剤Aで被覆してあるものを対象とする。ガラス系潤滑剤Aで被覆する必要がある材質としては、N i を主成分とするN i 基超耐熱合金やTi合金等の難加工性材料が代表的である。そしてその

大きさも連続してプレス加工ができるような小型のものではなく、主に数千トンから数万トン規模の鍛造荷重を必要とする大型の鍛造品とするものである。

前述の熱間鍛造用素材を熱間鍛造温度に加熱し、マニピュレータ等を用いて下型上に載置して前記下型と上型とにより押圧することにより、熱間鍛造材とする。なお、前述したように本発明で用いる熱間鍛造用素材は、難加工性材料であるため、熱間鍛造に用いる金型は、後述する理由によりN i 基超耐熱合金製の金型とする。前記の金型は上型または下型の何れかまたは両方に用いる。もし、何れか一方に用いるとすると、熱間鍛造用素材を載置する下型が良く、好ましくは上型と下型の両方にN i 基超耐熱合金製の金型を用いると良い。

また、用いる金型としては、熱間鍛造用素材を成形する作業面に型彫り面が形成され、タービンブレードやディスク形状に成形するものに本発明を用いるのが好ましい。これは、型彫り面を具備する金型に酸化腐食が生じると、型彫り面形状が徐々に損なわれていくことになる。これを防止するのに本発明を適用するのが効果的であるからである。

[0009] 本発明における熱間鍛造用金型の材質について説明する。N i 基超耐熱合金やT i 合金等の難加工性材からなる製品の熱間鍛造において、高温に加熱して用いられる金型はその温度で高い機械的強度を有したものでなければならない。そのため、N i 基超耐熱合金、ファインセラミックス、M o 基合金が金型材の候補として挙げられる。しかし、ファインセラミックスの使用には高額な金型コストによる製造コスト増加の問題が有り、M o 基合金の使用にも不活性雰囲気での鍛造が必須であることから同様に製造コスト増加の問題が有る。従って、前記金型材には、金型コストが安価であり、加えて、比較的優れた耐酸化性と高温強度を有するため大気中且つ高温での使用が可能であるN i 基超耐熱合金が好適である。なお、本発明で述べるN i 基超耐熱合金とは、必須成分として質量%で50%以上のN i を含有し、更に、例えばA l、W、M o、C r等の添加元素を目的に応じた種類と量で含有するオ

ーステナイト系の耐熱合金のことである。また、前記金型を用いて熱間鍛造される鍛造素材には、例えば、円柱状のNi基超耐熱合金が挙げられるが、本発明では鍛造素材の形状と材質に制限はない。

[0010] Ni基超耐熱合金の中でも、下記で説明する合金組成を有するNi基超耐熱合金は高温圧縮強度が優れており、大気中で恒温鍛造やホットダイ鍛造等の熱間鍛造用金型材として好ましい。その一方で、以下の組成を有するNi基超耐熱合金は、酸化腐食が著しく、更に後述するガラス系潤滑剤Bで被覆する。なお、以下で説明する組成の単位は全て質量%である。

<W : 7.0 ~ 12.0 %>

Wは、オーステナイトマトリックスに固溶するとともに、析出強化相であるNi₃Alを基本型とするガンマプライム相にも固溶して合金の高温強度を高める。一方、Wは、耐酸化性を低下させる作用も有し、且つ、12.0 %を超えて添加すると割れが発生し易くなる。高温強度を高め、耐酸化性の低下を抑制し、且つ、割れの発生をより抑制する観点から、本発明におけるNi基超耐熱合金中のWの含有量は7.0 ~ 12.0 %とする。Wの効果をより確実に得るための好ましい下限は10.0 %であり、更に好ましくは10.3 %である。Wの好ましい上限は11.0 %であり、更に好ましくは10.7 %である。

<Mo : 4.0 ~ 11.0 %>

Moは、オーステナイトマトリックスに固溶するとともに、析出強化相であるNi₃Alを基本型とするガンマプライム相にも固溶して合金の高温強度を高める。一方、Moは、耐酸化性を低下させる作用を有する。高温強度を高め、且つ、耐酸化性の低下をより抑制する観点から、本発明におけるNi基超耐熱合金中のMoの含有量は4.0 ~ 11.0 %とする。Moの効果をより確実に得るための好ましい下限は7.0 %であり、更に好ましくは9.0 %であり、更に好ましくは9.8 %である。また、好ましいMoの上限は10.5 %であり、更に好ましくは、10.2 %である。

<Al : 5.0 ~ 7.5 %>

Alは、Niと結合してNi₃Alからなるガンマプライム相を析出し、合金の高温強度を高め、合金の表面にアルミナの被膜を生成し、合金に耐酸化性を付与する作用がある。一方、Alの含有量が多過ぎると、共晶ガンマプライム相を過度に生成し、合金の高温強度を低める作用もある。耐酸化性及び高温強度を高める観点から、本発明におけるNi基超耐熱合金中のAlの含有量は5.0～7.5質量%とする。Alの効果をより確実に得るための好ましい下限は5.5%であり、更に好ましくは5.8%であり、更に好ましくは6.0%であり、より好ましくは6.1%である。また、好ましいAlの上限は6.8%であり、更に好ましくは6.5%であり、より好ましくは6.4%である。

[0011] 上述した元素以外に、本発明では選択的に次の元素を含有することができる。なお、選択元素の下限は0%である。

<Cr : 7.5%以下>

上述したNi基超耐熱合金は、Crを含有することができる。Crは、合金の耐食性を向上させ、また、合金表面もしくは内部におけるアルミナの連続層の形成を促進し合金の耐酸化性を向上させる作用を有する。一方、Crの含有量が多すぎると、TCP (Topologically Close Packed) 相等の有害相を析出しやすくする作用もある。WないしはMoの含有量を低下させることでCrの含有量が多い場合でもTCP相等の有害相の析出を抑制することができるが、固溶強化元素であるWないしはMoの含有量を低下させると合金の高温強度が低下するため、これらの元素の含有量を過度に低下させることは好ましくない。耐食性及び耐酸化性を高め、且つ、WないしはMoの含有量を過度に低下させることなく有害相の析出を抑制する観点から、本発明におけるCrの添加量の上限は7.5%とする。Crの効果を十分に発揮するには1.0%以上含有するのがよい。

<Ta : 7.0%以下>

上述したNi基超耐熱合金は、Taを含有することができる。Taは、Ni₃Alからなるガンマプライム相にAlサイトを置換する形で固溶して合金

の高温強度を高める。更に、合金表面に形成された酸化物皮膜の密着性を高め、合金の耐酸化性を向上させる作用を有する。一方、T aの含有量が多すぎると、T C P相等の有害相を析出しやすくする作用もある。耐酸化性及び高温強度を高め、且つ、有害相の析出を抑制する観点から、本発明におけるT aの含有量の上限は7. 0%とする。T aの効果を十分に発揮するには3. 0%以上含有するのがよい。

<H f、Z r、L a、Y及びM gの群から選ばれる1種又は2種以上を0. 5%以下>

上述したN i基超耐熱合金は、H f、Z r、L a、YおよびM gから選択される1種または2種以上の元素を含有することができる。これらの元素は、合金表面に形成された酸化物皮膜の密着性を高め、合金の耐酸化性を向上させる作用を有する。一方、これらの元素の添加量が多すぎると、N i等との金属間化合物を過度に生成し、合金の延性を低める作用もある。耐酸化性を高め、且つ、延性の低下を抑制する観点から、本発明におけるこれらの元素の含有量の合計値の上限は0. 5%とする。H f、Z r、L a、Yの添加の効果を十分に発揮するには0. 1%以上含有するのがよい。M gについては、0. 0001%以上含有するとよいが、M g添加の効果を確実に発揮するには、0. 0020%以上が好ましい。

[0012] 本発明におけるN i基超耐熱合金は、基本的に、必須成分であるA l、W、M oと、必要に応じて上記選択元素を含有し、さらに不可避免の不純物を除く残部がN iで構成される。本発明におけるN i基超耐熱合金においてN iはガンマ相を構成する主要元素であるとともに、A l、M o、Wとともにガンマプライム相を構成する。

本発明におけるN i基超耐熱合金は、不可避免の不純物として、N i、M o、W、A l以外の成分を含むことができる。

[0013] 次に、本発明でN i基超耐熱合金製の金型の表面に用いるガラス系潤滑剤Bについて説明する。高温でも高い強度を有する耐熱合金からなる製品の熱間鍛造では、鍛造に必要な鍛造荷重（成形荷重）が高く、鍛造荷重の低減の

ため潤滑剤が使用される。加えて、 1000°C 以上の高温のNi基超耐熱合金製の金型を用いた熱間鍛造では、鍛造素材と金型の焼き付きが生じやすいため、潤滑剤は離型剤としての機能を兼ね備えていることが望ましい。従って、金型の表面に用いるガラス系潤滑剤Bには、グラファイト系に比べ低いせん断摩擦係数を与え成形荷重低減効果が高く、且つ、離型剤としての機能を有するガラス系潤滑剤が好適である。なお、ここで述べるガラス系潤滑剤とは、ガラスを微粉化した粉末であるガラスフリット単体もしくはガラスフリットと水などの分散剤の混合物を言う。

このガラス系潤滑剤Bに含まれるガラスは、耐熱性に優れる SiO_2 を主成分とする酸化物からなるガラスであることが好ましい。ここで主成分とは、質量%で最も含有量の高い酸化物のことである。ガラス系潤滑剤Bによる潤滑性はガラスの粘度に依存し、粘度を通して潤滑性を調整することができる。そのため、本発明で用いる SiO_2 を主成分とした酸化物ガラスには、適切な粘度への調整に加え化学的な安定性の向上等を兼ねて、 B_2O_3 、 Al_2O_3 や、 Na_2O 等のアルカリ金属酸化物、 CaO 等のアルカリ土類金属酸化物などを目的に応じた種類と量を添加できる。 SiO_2 以外の酸化物の添加量が多すぎると耐熱性の低下や結晶化が生じるため、添加量の合計値は50%以下であることが好ましい。また、本発明では、後述する理由により、これら SiO_2 以外の酸化物のうちアルカリ金属酸化物の含有量の合計量を10.0%以下とする。なお、本発明で規定するこの10.0%以下とは、ガラス系潤滑剤に含まれるガラス単体の合計量を100%とした場合の質量%である。なお、ガラス系潤滑剤Aの組成については特に限定しない。

[0014] 本発明者は、ガラス系潤滑剤による酸化腐食を助長する化学反応を検討し、金型耐用寿命の点からアルカリ金属酸化物の含有量の合計量を制限する必要が有るという以下の結論に到達した。ガラスにアルカリ金属酸化物が含まれている場合、熱せられて溶融したガラスの表面からガラスに含まれるアルカリ金属成分が硼酸アルカリ塩やアルカリ金属単体等として蒸発する。蒸発したこれらの物質は、金型の表面で酸化腐食を助長する非常に激しい反応を起

こす。この反応により、溶融したガラスと金型と大気からなる三相界面から見て大気側の金型表面において腐食物の生成に伴う金型の損耗が生じる。また、溶融したガラスと金型間の二相界面でもガラス中のアルカリ金属成分による金型表面の浸食が生じるが、この反応は比較的穏やかであり、金型耐用寿命の点からは問題とならない。すなわち、鍛造後の金型表面で部分的なガラスの潤滑膜切れによる前記三相界面の形成のおそれがあり、且つ、連続して素材を鍛造するために金型表面が大気中において1000℃以上の高温に長時間さらされる熱間鍛造では、ガラス中のアルカリ金属成分に起因する金型の損耗に伴う金型耐用寿命の低下が重要な問題となる。また、高温強度が高く金型温度1000℃以上の熱間鍛造に使用できるNi基超耐熱合金を金型に用いた場合は、この合金のCr含有量が比較的低いため、前述した問題が極めて重要となる。そのため、ガラスのアルカリ金属酸化物の含有量は低い方が好ましく、耐用寿命の点から本発明における含有量は0～10.0%とする。金型の損耗抑制の効果をより確実に得るための好ましい含有量の上限は7.0%であり、更に好ましくは3.0%であり、より好ましくは1.0%である。

[0015] 前述したガラス系潤滑剤Bは、例えば、金型表面へのスプレー、刷毛塗りにより、熱間鍛造用素材と接触する金型の表面に供給される。このうち、潤滑膜の厚さの制御の点からスプレーによる塗布が塗布方法として最も好ましい。

塗布によるガラス系潤滑剤Bの厚さは、鍛造中における連続的な潤滑膜の形成のため100μm以上が好ましい。100μm未満では潤滑膜が部分的に破損し、熱間鍛造用素材と金型の直接接触による潤滑性の悪化に加え、金型の摩耗や焼き付きが生じやすくなるおそれがある。一方、ガラス系潤滑剤Bの厚さを過度に厚くしても効果が飽和したり、複雑な形状の型彫り面を有する金型を用いた鍛造の場合、ガラスの型彫り面への堆積による鍛造品の寸法公差外れが生じるおそれがある。そのため、潤滑膜の厚さは500μm以下であることが好ましい。

実施例

[0016] (実施例 1)

以下の実施例で本発明をさらに詳しく説明する。真空溶解にて表 1 に示す Ni 基超耐熱合金のインゴットを製造した。単位は質量%である。なお、下記インゴットに含有されている P、S、N、O はそれぞれ 0.003% 以下であり、C、Si、Mn、Co、Ti、Nb、Fe はそれぞれ 0.03% 以下である。No. B には Hf、Zr、La、Y 及び Mg の群から選ばれる元素として Mg を選択し、その含有量は 0.0001% であった。

表 1 に示す組成を有するこれらの合金は表 2 に示すような優れた高温圧縮強度の特性を有するものであり、熱間鍛造用金型として十分な特性を有するものである。なお、高温圧縮強度（圧縮耐力）は 1100℃ で行ったものである。

[0017] [表1]

(単位 : mass%)

No.	W	Mo	Al	Cr	Ta	残部
A	10.5	10.0	6.3	-	-	Ni 及び 不可避免的不純物
B	10.0	10.6	6.2	1.5	3.1	Ni 及び 不可避免的不純物

※記号「-」は無添加である。

[0018] [表2]

歪速度(1/sec)	圧縮耐力(MPa)	
	No.A	No.B
0.001	460	489
0.01	570	507
0.1	580	-

※記号「-」は未実施である。

[0019] 上記の No. A のインゴットからの割り出しと加工により直径 15 mm、高さ 5 mm の円柱状の試験片を作製した。試験片は全面が 1000 番相当の研磨面を有し、試験片の底面の一方に直径 8.5 mm、深さ 1 mm の窪み部を形成した。この窪み部に、ガラス系潤滑剤を構成するガラス粉末として、

表3に示す各組成のガラス粉末を約50mg入れてNo. 1～3、11、12の試験片を作製した。なお、表3に示すガラス組成は室温で乾燥させたガラス系潤滑剤の粉末を発光分析法で定量分析して得た結果に基づくものであり、右端に、参考のためこれらのガラス中に含まれるアルカリ金属酸化物である Na_2O と K_2O の含有量の合計値を示している。この試験片を用い、窪み部を上とした状態で大気中で加熱することにより、ガラス系潤滑剤による酸化腐食を助長する化学反応の評価を行った。この試験は、上記Ni基超耐熱合金を熱間鍛造用の金型として用いる時に金型表面に部分的に溶融ガラスが残存した状態を模擬したものである。

[0020] [表3]

(単位: mass%)

No	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	FeO	TiO_2	CoO	ZrO_2	HfO_2	CaO	MgO	SrO	BaO	Na_2O	K_2O	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
1	55.5	8.2	12.3	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	22.1	0.5	0.2	0.0	0.6	0.1	0.7
2	62.7	5.3	8.9	0.1	0.1	2.2	6.2	0.1	7.3	0.1	0.0	0.0	4.1	2.9	7.0
3	65.5	8.7	9.8	0.4	0.2	0.0	0.1	0.0	5.8	0.4	0.0	1.1	4.3	3.7	8.0
11	35.5	23.3	23.4	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	0.1	0.0	0.0	8.8	5.5	14.3
12	47.8	1.1	18.0	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	10.0	4.6	0.0	0.0	17.6	0.5	18.1

[0021] 本発明例のNo. 1～3及び比較例のNo. 11及び12の試験片を用いて、試験片を SiO_2 と Al_2O_3 からなるセラミックス製のるつぼの中に入れた状態で1100℃に加熱された炉に投入し、1100℃にて3時間保持した後炉から取り出し、スケールのるつぼ外への剥離を防ぐため取り出し直後にるつぼに同材質の蓋を被せた状態で空冷させる加熱試験を行った。

また、各試験片に対し、加熱試験直前と加熱試験直後に、るつぼの中に試験片が入った状態でるつぼごと質量測定を行った。加熱試験直後に測定した質量から試験直前に測定した質量を引くことで、試験前後における試験片の質量変化を算出した。この質量変化の値が大きいほど、ガラス系潤滑剤による化学反応が激しく、金型材の損耗量（酸化腐食による反応量）が大きいということである。質量変化は以下の様に計算した。質量変化の単位はmgである。

質量変化＝試験後質量－試験前質量

[0022] 図1 (a) に加熱試験後の蓋を外したるつぼの上から撮影した本発明例N o. 1の試験片の外観、(b) に本発明例N o. 2の外観、(c) に本発明例N o. 3の外観、(d) に比較例N o. 11の外観、(e) に比較例N o. 12の外観の写真を示す。

アルカリ金属酸化物の含有量の多い比較例N o. 11及び12では、試験片の窪み部の周辺から試験片の側面にかけて、ガラスからのアルカリ金属単体もしくはアルカリ金属成分を含んだ硼酸アルカリ塩等の蒸発による非常に激しい化学反応が生じている。一方、含有量の比較的少ない本発明例N o. 2及び3では、前記化学反応が試験片の窪み部の周辺（溶融したガラスと試験片素材と大気からなる三相界面付近）のみで生じている。更に、アルカリ金属酸化物をほとんど含有しない本発明例N o. 1では、窪み部の周辺で酸化に伴う細かなスケールの剥離が生じているが、前記化学反応は窪み部の周辺でも生じていない。

表4に前記方法にて算出した各試験片の質量変化を示す。また、図2に本発明例N o. 1～3と比較例N o. 11及び12における、ガラス中に含まれるアルカリ金属酸化物である Na_2O と K_2O の含有量の合計量と質量変化の関係を示す。なお、同じ条件にて加熱したガラス粉末を入れていない同形状の試験片の酸化による質量変化は約6.4mgである。

表4及び図2より、アルカリ金属酸化物の含有量の多い比較例N o. 11及び12では前記化学反応による金型材の損耗量が大きい一方、本発明のN o. 2及び3では損耗が小さく、更に、本発明例N o. 1の質量変化は酸化による値とほぼ同じであり、本発明例N o. 1では前記化学反応による金型材の損耗がほぼ生じていないことが分かる。

[0023]

[表4]

(単位 : mg)	
No	質量変化
1	6.5
2	19.7
3	35.3
11	171.2
12	179.5

[0024] (実施例2)

次に、表1のNo. A及びNo. Bのインゴットからの割り出しと加工により幅10mm、長さ20mm、高さ5mmの直方体状の試験片を作製した。試験片は、全面が1000番相当の研磨面を有するものである。この試験片の20mm×10mm面の片面の半分の中心付近に、表3で示したNo. 2の組成のガラス粉末を有するスラリー状のガラス系潤滑剤の厚さが約500 μ mとなるように約20mg塗布した試験片を作製した。作製した試験片のインゴットとガラス系潤滑剤の組み合わせを表5に示す。

[0025] [表5]

No	インゴット	ガラス系潤滑剤
4	No. A	表3中のNo.2組成
5	No. B	表3中のNo.2組成

[0026] 前述したガラス系潤滑剤を約20mg塗布した試験片を用いて、ガラス系潤滑剤を塗布した面を上とした状態で大気中で加熱し、加熱後に試験片を幅5mm、長さ20mm、高さ5mmとなるように切断し、切断面が観察面となるように熱間埋め込みと研磨を行い、研磨した切断面を観察することで、ガラス系潤滑剤による腐食深さの評価を行った。

試験片の加熱は、試験片をそのまま1100℃に加熱された炉に投入し、1100℃にて1時間保持した後炉から取り出すことで行った。この試験は、上記Ni基超耐熱合金を熱間鍛造用の金型として用いるとき、金型表面に

部分的に残存した溶融ガラスによる実際の腐食深さを評価するものである。
なお、ガラス系潤滑剤に含まれる水などの分散剤は加熱中に蒸発するため、
分散剤による腐食深さへの影響はない。

腐食深さの評価は、三相界面付近における最大腐食深さの測定により行っ
た。試料の底面から塗布したガラス系潤滑剤がのっていた領域における、腐
食・酸化の影響を受けていない合金の部分の高さの代表値を L_a 、三相界面
付近の腐食域における同様の高さの内最小の値を L_b として、最大腐食深さ
 ΔL を以下のように計算した。図 3 に、加熱前後の試験片の外観と最大腐食深
さの測定方法の例を示す。

$$\text{最大腐食深さ } \Delta L = L_a - L_b$$

[0027] 表 6 に、前記方法にて算出した各試験片の最大腐食深さを示す。また、図
4 に表 5 の結果を図示する。ガラス系潤滑剤 2 を使用した本発明例 No. 4
及び 5 では、選択元素である Cr と Ta を含有している No. 5の方が最大
腐食深さが小さいことがわかる。このことから、No. A の組成を有するイ
ンゴットよりも No. 2 の組成を有するインゴットのほうが耐食性が高く、
No. 2 のインゴットを金型材として使用した方が腐食深さがより小さくな
ることが分る。

[0028] [表6]

No	最大腐食深さ (μm)
4	90
5	77

[0029] 以上の結果から、本発明によれば、金型の耐用寿命の点で有利な、Ni 基
超耐熱合金を金型に用い、且つ、潤滑剤に酸化腐食を助長する化学反応がほ
とんど生じないガラス系潤滑剤を用いた、大気中での熱間鍛造を行うことが
できる。

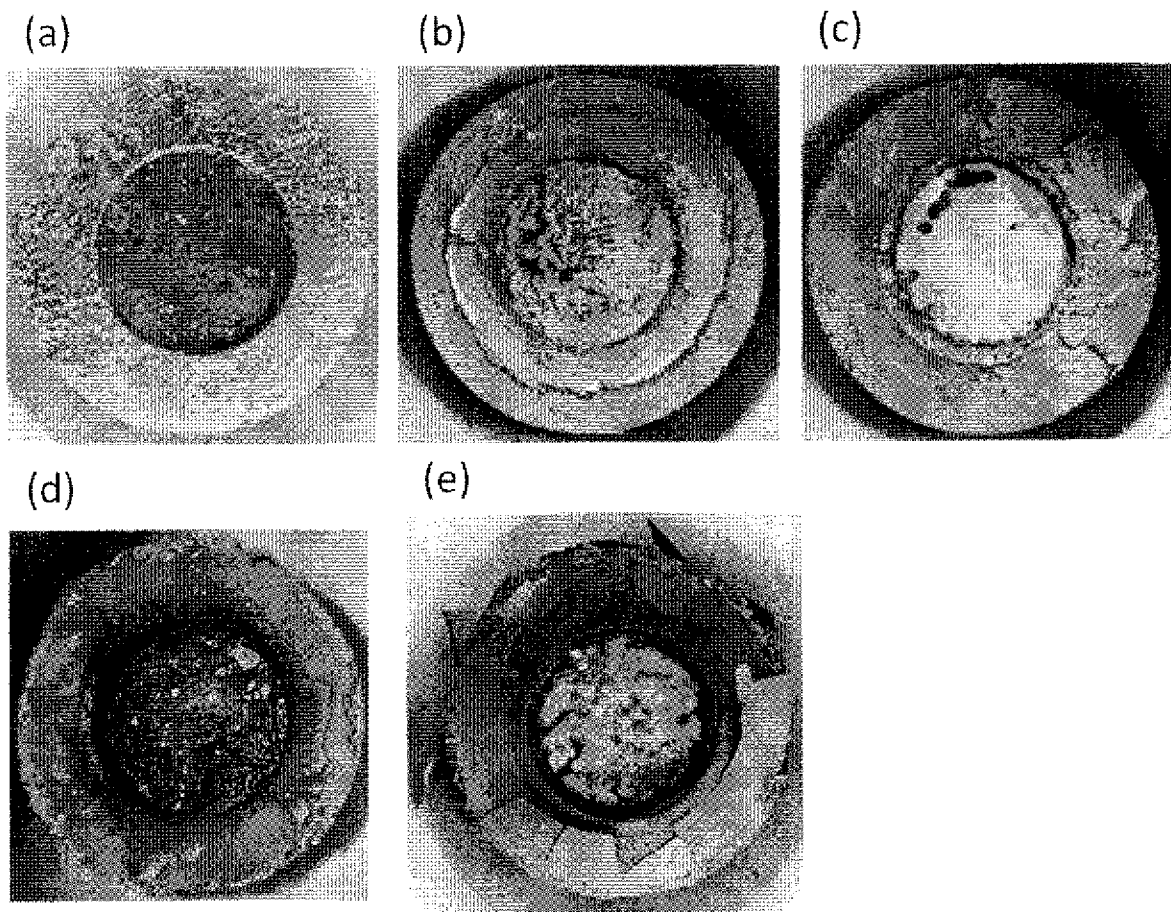
請求の範囲

[請求項1] ガラス系潤滑剤が表面の一部または全部に被覆された熱間鍛造用素材を下型上に載置し、前記熱間鍛造用素材を前記下型と上型とにより押圧することにより、熱間鍛造材とする熱間鍛造材の製造方法において、

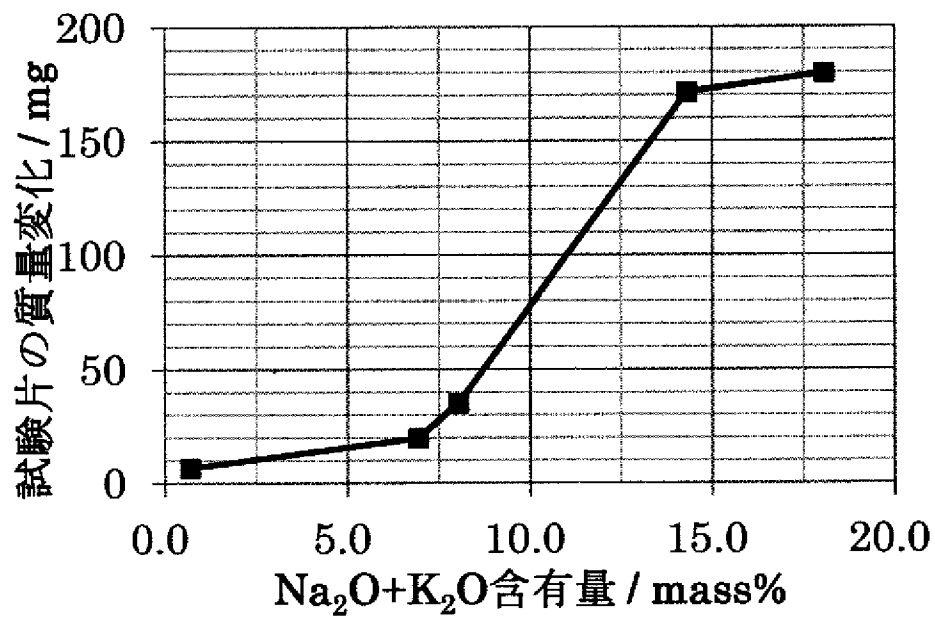
前記下型と上型の何れかまたは両方がN i 基超耐熱合金製の金型であり、前記熱間鍛造用素材と接触する前記N i 基超耐熱合金製の金型の表面はS i O₂を主成分とするガラス系潤滑剤で被覆されており、前記ガラス系潤滑剤はアルカリ金属酸化物の含有量の合計量が、質量%で、0～10.0%であることを特徴とする熱間鍛造材の製造方法。

[請求項2] 前記N i 基超耐熱合金が、質量%で、W : 7.0～12.0%、Mo : 4.0～11.0%、Al : 5.0～7.5%、選択元素として、Cr : 7.5%以下、Ta : 7.0%以下、Hf、Zr、La、YおよびMgの群から選ばれる1種または2種以上 : 0.5%以下、残部はN i 及び不可避免的不純物の組成を有することを特徴とする請求項1に記載の熱間鍛造材の製造方法。

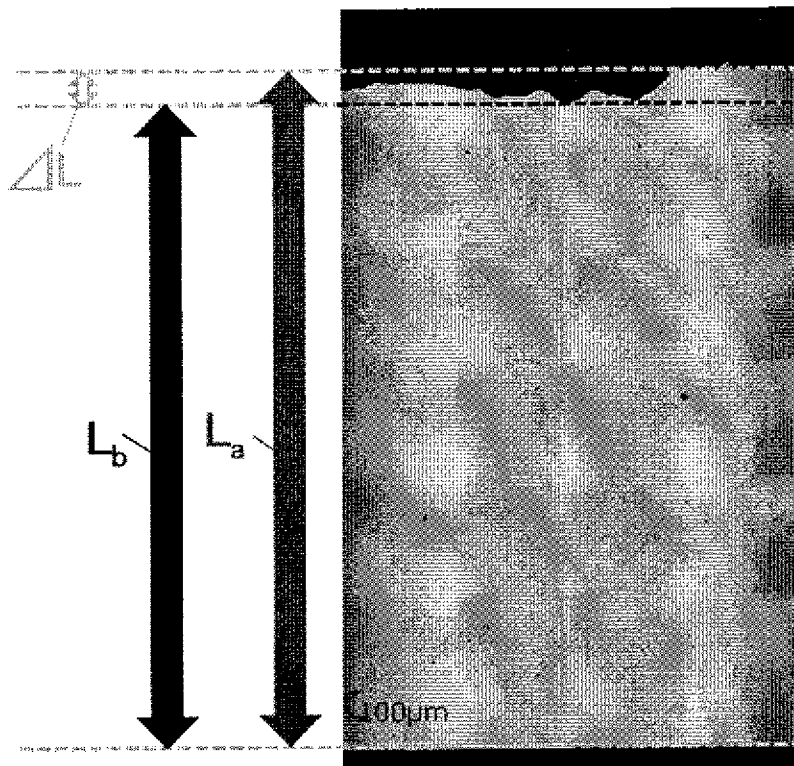
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B21J3/00 (2006.01) i, B21J13/02 (2006.01) i, C10M125/10 (2006.01) i, C10M169/04 (2006.01) i, C22C19/05 (2006.01) i, C10M103/00 (2006.01) n, C10M103/06 (2006.01) n, C10N10/02 (2006.01) n, C10N30/10 (2006.01) n, C10N30/12 (2006.01) n, C10N40/24 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B21J3/00, B21J13/02, C10M125/10, C10M169/04, C22C19/05, C10M103/00, C10M103/06, C10N10/02, C10N30/10, C10N30/12, C10N40/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/052523 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 07 April 2016, paragraphs [0008]-[0020], fig. 1-2 & US 2017/0283926 A1, paragraphs [0015]-[0043], fig. 1-2 & CN 106660106 A	1
Y		2
Y	JP 2016-69703 A (HITACHI METALS, LTD.) 09 May 2016, paragraphs [0011]-[0041], fig. 3 (Family: none)	2
A	JP 11-92169 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 06 April 1999, paragraph [0028] (Family: none)	1-2
A	JP 62-1167 48 A (HITACHI METALS, LTD.) 28 May 1987, page 3, upper left column, line 10 to page 4, lower left column, line 5 & US 4802934 A, column 3, line 45-column 4, line 61	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 March 2018 (20.03.2018)

Date of mailing of the international search report
03 April 2018 (03.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B21J3/00(2006.01)i, B21J13/02(2006.01)i, C10M125/10(2006.01)i, C10M169/04(2006.01)i, C22C19/05(2006.01)i, C10M103/00(2006.01)n, C10M103/06(2006.01)n, C10N10/02(2006.01)n, C10N30/10(2006.01)n, C10N30/12(2006.01)n, C10N40/24(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B21J3/00, B21J13/02, C10M125/10, C10M169/04, C22C19/05, C10M103/00, C10M103/06, C10N10/02, C10N30/10, C10N30/12, C10N40/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2016/052523 A1 (日立金属株式会社) 2016.04.07, [0008] - [0020], [図1] - [図2] & US 2017/0283926 A1 [0015] - [0043], [図1] - [図2] & CN 106660106 A	1 2
Y	JP 2016-69703 A (日立金属株式会社) 2016.05.09, [0011] - [0041], [図3] (ファミリーなし)	2
A	JP 11-92169 A (住友金属工業株式会社) 1999.04.06, [0028] (ファミリーなし)	1-2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 0 . 0 3 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

塩治 雅也

3 P

3 6 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-116748 A (日立金属株式会社) 1987. 05. 28, 第 3 ページ左上 欄第 1 0 行ー第 4 ページ左下欄第 5 行 & US 4802934 A 第 3 欄第 4 5 行ー第 4 欄第 6 1 行	1-2